

POLYESTER, HOLLOW MOLDING PRODUCT, SHEETLIKE MATERIAL AND ORIENTED FILM COMPRISING THE POLYESTER

Patent number: JP2000319365
Publication date: 2000-11-21
Inventor: SONODA HIROTOSHI; MURASE HIROTAKA;
TSUTSUMI MASAYUKI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: *B29C49/08; B29C51/00; B29C55/02; C08G63/183;
C08G63/85; B29C49/08; B29C51/00; B29C55/02;
C08G63/00; (IPC1-7): B29C55/02; C08G63/183;
B29C49/08; B29C51/00; C08G63/85; B29K67/00;
B29L7/00; B29L22/00*
- european:
Application number: JP19990131044 19990512
Priority number(s): JP19990131044 19990512

Report a data error here

Abstract of JP2000319365

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester useful as a material for a hollow molding product such as a bottle for drinking, etc., for a molding product such as a sheetlike material, an oriented film, etc., by making the rate of change of dimension of a molding product prepared by melt molding of polyester in a specific range. **SOLUTION:** This polyester is obtained by making the rate of change of dimension (by thermomechanical analysis) of a molding product prepared by the melt molding of a polyester comprising ethylene terephthalate as a main repeating unit $\leq 4.0\%$. Preferably the polyester has 0.55-0.90 deciliter/g intrinsic viscosity, 1.0-5.0 mol% based on a glycol component of content of diethylene glycol copolymerized with the polyester, ≥ 1.37 g/cm³ density, ≤ 10 ppm acetaldehyde content and ≤ 0.5 wt.% cyclic trimer content. The polyester can be produced by adding 0.1-1,000 ppm of a polyacetal to a polyester.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-319365
(P2000-319365A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 63/183		C 0 8 G 63/183	4 F 2 0 8
B 2 9 C 49/08		B 2 9 C 49/08	4 F 2 1 0
	51/00		4 J 0 2 9
C 0 8 G 63/85		C 0 8 G 63/85	
// B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-131044	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年5月12日 (1999. 5. 12)	(72) 発明者	園田 博俊 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	村瀬 浩貴 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	100102211 弁理士 森 治 (外1名)

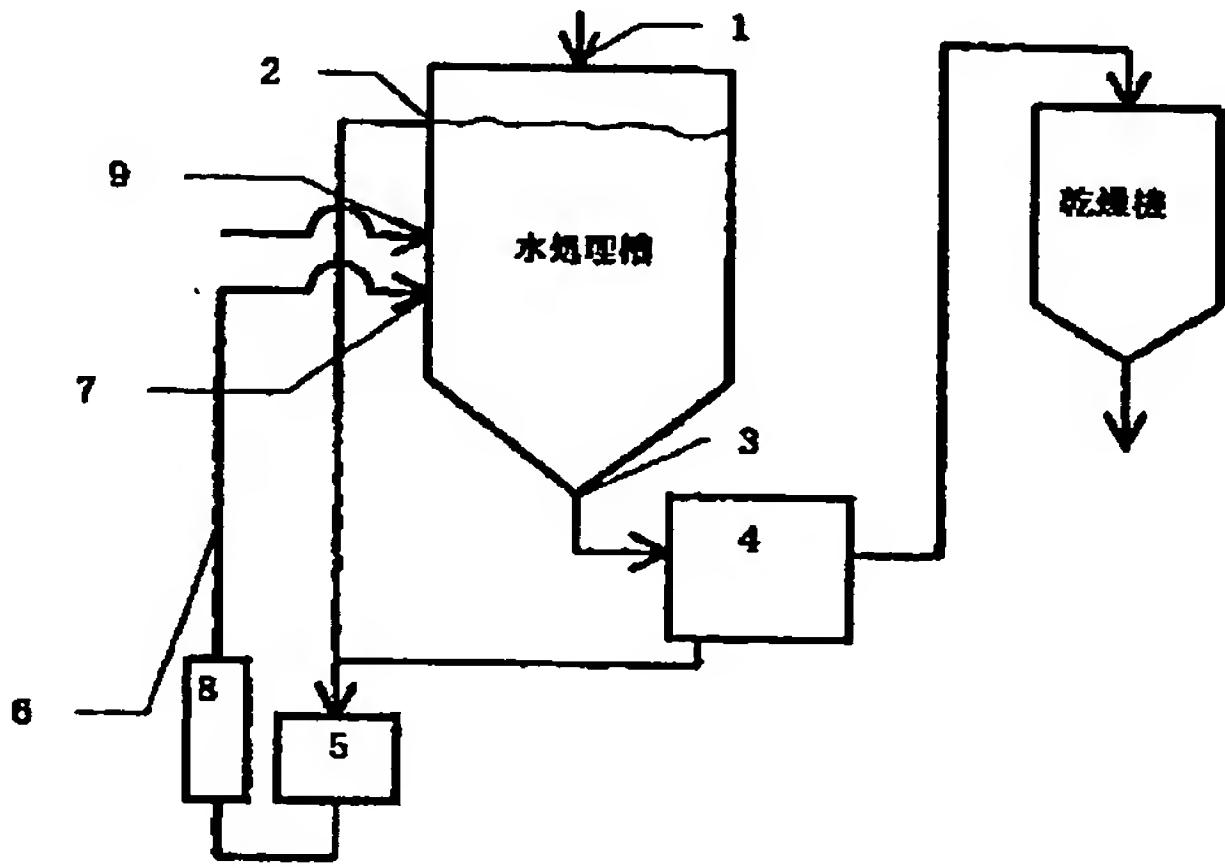
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル、それからなる中空成形体、シート状物及び延伸フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明性及び耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に小型中空成形体を高速成形により効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル及びそれから成る成形体を提供すること。

【解決手段】 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、該ポリエステルを熔融成形して得た成形体を熱機械分析 (TMA) により測定した寸法変化率が4. 0 %以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、該ポリエステルの溶融成形して得た成形体を熱機械分析（TMA）により測定した寸法変化率が4.0%以下であることを特徴とするポリエステル。

【請求項2】 ポリエステルの極限粘度が、0.55～0.90デシリットル/g、ポリエステルに共重合されたジエチレングリコール含有量が、該ポリエステルの構成するグリコール成分の1.0～5.0モル%であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル。

【請求項3】 ポリエステルの密度が、1.37g/cm³以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリエステル。

【請求項4】 アセトアルデヒド含有量が、10ppm以下であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のポリエステル。

【請求項5】 環状3量体含有量が、0.5重量%以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のポリエステル。

【請求項6】 290℃の温度で60分間溶融したときの環状3量体の増加量が、0.30重量%以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載のポリエステル。

【請求項7】 重縮合触媒としてGe化合物及び／又はTi化合物を用いて得られたものであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のポリエステル。

【請求項8】 ポリエステルを溶融成形して得た成形体のヘイズが3%以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のポリエステル。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のポリエステルの成形してなることを特徴とする中空成形体。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のポリエステルの成形してなることを特徴とするシート状物。

【請求項11】 請求項10記載のシート状物を少なくとも1方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形体、シート状物、延伸フィルムなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル及びそれらからなる成形体に関するものであり、特に、透明性及び耐熱寸法安定性に優れた小型中空成形体や透明性、滑り性及び成形後の寸法安定性に優れたシート状物及び延伸フィルムに関するものである。また、本発明は、小型中空成形体を成形する際に熱処理金型からの離

型性が良好で、長時間連続成形性に優れたポリエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル（以下PETと略称することがある）は、その優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリアー性などの特性により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーターなどの容器の素材として採用されており、その普及はめざましいものがある。これらの用途において、ポリエステル製ボトルに高温で殺菌した飲料を熱充填したり、また飲料を充填後高温で殺菌したりするが、通常のポリエステル製ボトルでは、このような熱充填処理時などに収縮、変形が起り問題となる。ポリエステル製ボトルの耐熱性を向上させる方法として、ボトル口栓部を熱処理して結晶化度を高めたり、また延伸したボトルを熱固定させたりする方法が提案されている。特に口栓部の結晶化が不十分であったり、また結晶化度のばらつきが大きい場合にはキャップとの密封性が悪くなり、内容物の漏れが生ずることがある。

【0003】また、果汁飲料、ウーロン茶及びミネラルウォーターなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、ブリフォーム又は成形されたボトルの口栓部を熱処理して結晶化する方法（特開昭55-79237号公報、特開昭58-110221号公報などに記載の方法）が一般的である。このような方法、すなわち口栓部、肩部を熱処理して耐熱性を向上させる方法は、結晶化処理をする時間・温度が生産性に大きく影響し、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速いPETであることが好ましい。一方、胴部についてはボトル内容物の色調を悪化させないように、成形時の熱処理を施しても透明であることが要求されており、口栓部と胴部では相反する特性が必要である。

【0004】また、ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、例えば、特公昭59-6216号公報に見られる通り、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採られる。しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。これは金型表面にPETに起因する付着物が付き、その結果金型汚れとなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から口栓部の結晶化のための加熱時間短縮や金型汚れはより大きな問題となってきている。

【0005】また、PETをシート状物に押出し、これを真空成形して得た容器に食品を充填後同一素材からなる蓋をし放置しておくとき収縮が起り蓋の開封性が悪くなったり、また該容器を長期間放置しておくとき収縮が起り蓋が出来なくなったりする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決するために種々の提案がなされている。例えば、ポリエチレンテレフタレートにカオリン、タルクなどの無機核剤を添加する方法（特開昭56-2342号公報、特開昭56-21832号公報）、モンタン酸ワックス塩などの有機核剤を添加する方法（特開昭57-125246号公報、特開昭57-207639号公報）があるが、これらの方法は異物やくもりの発生を伴い実用化には問題がある。また、原料ポリエステルに、該ポリエステルから熔融成形して得たポリエステル成形体を粉碎した処理ポリエステルの添加する方法（特開平5-105807号公報）があるが、この方法は熔融成形粉碎という余分な工程が必要であり、さらにこのような後工程でポリエステル以外の夾雑物が混入する危険性があり、経済的及び品質的に好ましい方法ではない。また、耐熱性樹脂製ピースを口栓部に挿入する方法（特開昭61-259946号公報、特開平2-269638号公報）が提案されているが、ボトルの生産性が悪く、また、リサイクル性にも問題がある。

【0007】本発明は、上記従来の問題点を解決し、透明性及び耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に小型中空成形体を高速成形により効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル及びそれからなる成形体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のポリエステルは、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、該ポリエステルを熔融成形して得た成形体を熱機械分析（TMA）により測定した寸法変化率が4.0%以下であることを特徴とする。

【0009】ここで、熱機械分析（TMA）により測定した寸法変化率とは、後記した方法により成形体を熱機械分析（TMA）により測定した寸法変化率を意味する。

【0010】上記の構成からなる本発明のポリエステルは、これを熔融成形することにより容易に透明性及び耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に小型中空成形体を得ることができ、該中空成形体の口栓部結晶化速度が早く、従って生産性が高くまた金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステルを得ることができる。また、滑り性及び成形後の寸法安定性に優れたシート状物を得ることも出来る。

【0011】また、この場合、ポリエステルの極限粘度が、0.55～0.90デシリットル/g、ポリエステルの共重合されたジエチレングリコール含有量が、該ポリエステルを構成するグリコール成分の1.0～5.0モル%であることができる。

【0012】また、この場合、ポリエステルの密度が、1.37g/cm³以上であることができる。

【0013】また、この場合、アセトアルデヒド含有量が、10ppm以下であることができる。

【0014】また、この場合、環状3量体含有量が、0.5重量%以下であることができる。

【0015】また、この場合、290℃の温度で60分間熔融したときの環状3量体の増加量が、0.30重量%以下であることができる。

10 【0016】また、この場合、重縮合触媒としてGe化合物及び／又はTi化合物を用いて得られたものであることができる。

【0017】また、この場合、ポリエステルの熔融成形して得た成形体のヘイズが3%以下であることができる。

【0018】また、この場合、中空成形体が、前記記載のポリエステルの成形してなるものであることができる。

20 【0019】また、この場合、シート状物が、前記記載のポリエステルの成形してなるものであることができる。

【0020】さらにまた、この場合、延伸にフィルムが、シート状物を少なくとも1方向に延伸してなるものであることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリエステルの実施の形態を具体的に説明する。

30 【0022】本発明の主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95%以上含む線状ポリエステルである。

40 【0023】前記ポリエステルの共重合に使用されるジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカブロン酸などのオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸などの脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

50 【0024】前記ポリエステルの共重合に使用されるグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物などの芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0025】さらに、前記ポリエステル中の多官能化合

物からなるその他の共重合成分としては、酸性分として、トリメリット酸、ピロメリット酸などを挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。

【0026】本発明のポリエステルは、通常、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により上記共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物又はTi化合物から選ばれた1種又はそれ以上の化合物を用いて減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、又はテレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により上記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物又はTi化合物から選ばれた1種又はそれ以上の化合物を用いて主として減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。これらの重縮合触媒はエステル交換反応あるいはエステル化反応の開始前又は反応途中に添加してもよい。

【0027】本発明で使用されるGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウムなどが挙げられる。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中のGe残存量として5～150ppm、好ましくは10～100ppm、更に好ましくは15～70ppmである。

【0028】本発明で使用されるTi化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネートなどのテトラアルキルチタネート及びそれらの部分加水分解物、砒酸チタニル、砒酸チタニルアンモニウム、砒酸チタニルナトリウム、砒酸チタニルカリウム、砒酸チタニルカルシウム、砒酸チタニルストロンチウムなどの砒酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタンなどが挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1～10ppmの範囲になるように添加する。

【0029】本発明で使用されるSb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモンなどが挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として50～250ppmの範囲になるように添加する。

【0030】また、安定剤として種々のP化合物を使用することができる。本発明で使用されるP化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸及びそれらの誘導体などが挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリ

メチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステルなどであり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として5～100ppmの範囲になるように添加する。

【0031】さらにポリエステルの極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

【0032】前記のエステル化反応、エステル交換反応、熔融重縮合反応及び固相重合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

【0033】本発明のポリエステルは、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、該ポリエステルの熔融成形して得た成形体を熱機械分析(TMA)により測定した寸法変化率が4.0%以下、好ましくは3.9%以下、さらに好ましくは3.8%以下である。この寸法変化率が4.0%より大きい場合は、中空成形体口栓部を熱処理する場合、加熱結晶化速度が遅く、一定の結晶化度を達成するのに処理時間が長くなる。その結果、中空成形体の生産性が悪くなり、特に小型容器成形時に問題となる。またシートの真空成形の場合は成形後の収縮率が大となり、蓋の開封性や蓋との嵌合性が悪くなり問題となる。

【0034】なお、ここで、本発明のポリエステルの特定する寸法変化率は、(株)マック・サイエンス社製の熱機械分析(TMA)装置(タイプTMA4000S)を用いて、後記する方法によって測定した。

【0035】さらに、本発明のポリエステルの、該ポリエステルの熔融成形して得た成形体のヘイズが3%以下で有り、好ましくは2%以下である。ヘイズが3%より大きい場合は、得られた成形体の透明性が悪くなり、特に延伸成形体の場合には問題となる。

【0036】本発明のポリエステルのチップの極限粘度は0.55～0.90デシリットル/gであるのが好ましく、0.58～0.87デシリットル/gであるのがより好ましい。ポリエステルのチップの極限粘度が0.55デシリットル/gより小さい場合は、本発明のポリエステルの熔融成形して得られた成形体の透明性、耐熱性、機械特性などが充分満足されないことがある。また、極限粘度が0.90デシリットル/gより大きい場

合は、成形時の発熱が激しくなり、このため成形体の着色が激しくなったり、またアセトアルデヒド含有量が多くなる傾向にあり、飲料用ボトルなど食品用途には適さなくなる。

【0037】本発明のポリエステル共重合されたジエチレングリコール（DEG）含有量が該ポリエステルの構成するグリコール成分の1.0～5.0モル%の範囲であり、好ましくは1.5～4.8モル%、更に好ましくは2.0～4.5モル%である。1.0モル%より少ない場合は得られた中空成形体の透明性が非常に悪くなり、また5.0モル%より多い場合は熱安定性が劣り、得られた中空成形体のアセトアルデヒド（AA）含有量が非常に高くなり内容物のフレーバー性が悪くなる。

【0038】また、本発明のポリエステルのアセトアルデヒド含有量は10ppm以下、好ましくは8ppm以下、更に好ましくは5ppm以下である。アセトアルデヒド含有量が10ppmより多い場合は、このポリエステル樹脂から成形された容器などの内容物の風味や臭いなどが悪くなる。

【0039】また、本発明のポリエステルは、環状3量体を若干含んでもよいが、その含有量は0.5重量%以下、好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形体を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.5重量%より多い場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体の透明性が非常に悪化する。

【0040】また、本発明のポリエステルは、290℃の温度で60分間熔融したときの環状3量体の増加量が0.30重量%以下、好ましくは0.20重量%以下、さらに好ましくは0.10重量%以下である。環状3量体増加量が0.30重量%を超えるポリエステルを用いて中空成形を行うと、環状3量体などのオリゴマー類が金型内面や金型のガス排気口及び排気管に付着し、透明な中空成形体を得ようとするとき頻りに金型掃除をしなければならない。

【0041】290℃の温度で60分間熔融したときの環状3量体の増加量が0.30重量%以下であるポリエステルは、熔融重縮合後や固相重合後に得られたポリエステルの重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。ポリエステルの重縮合触媒を失活処理する方法としては、熔融重縮合後や固相重合後にポリエステルチップを水、水蒸気、水蒸気含有気体などと接触処理する方法が挙げられる。

【0042】熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法などが挙げられる。処理時間としては5分～2日間、好ましくは10分～1日間、さらに好ましくは30分～10時間で、水の

温度としては20～180℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは50～120℃である。

【0043】以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0044】ポリエステルのチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。すなわちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行い水との接触をさらに効率的にすることもできる。

【0045】ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

【0046】ポリエステルのチップと水蒸気又は水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気又は水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエステル1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、又は存在させて粒状ポリエステルと水蒸気とを接触させる。

【0047】この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

【0048】以下に粒状ポリエステルと水蒸気又は水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気、水蒸気含有ガス気体などを供給し接触処理を行なう。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエステルを受け入れ、回転させながら接触処理を行ない接触をさらに効率的にすることもできる。

【0049】ポリエステルのチップを連続で水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエステルの上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。ポリエステルチップの熱水処理方法の例として下記の様な方法が挙げられる。

【0050】すなわち、重縮合後チップ状に形成したポリエステルの熱水処理槽中において処理槽から戻ってきた排水を含む処理水で温度40～120℃において処理する方法が挙げられる。また、処理槽からチップと共に排出した排水を処理槽に戻さずに同一の温度範囲において処理する方法も挙げられる。さらに、重縮合後チッ

ブ状に形成したポリエステルを、該処理槽中においてポリエステルの微粉の含有量が1000ppm以下の処理水で処理する方法もある。なお、ここで言う微粉とは、水処理槽中にチップと共に共存する細かいポリエステルの粉であり、通常その粒径は30～1300μm程度のものである。

【0051】上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は粒状ポリエステルの必要に応じて振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、次の乾燥工程へ移送する。

【0052】水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥は通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が用いられ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給しポリエステルのチップを間接的に加熱乾燥することができる。

【0053】バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0054】上記のようにポリエステルの水又は水蒸気処理を施すことによって、ポリエステルの固相重合速度が減少するとともに、該ポリエステルの290℃の温度に加熱溶解した後のオリゴマー増加量を抑制することができる。

【0055】本発明のポリエステルの飽和脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミドなどを同時に併用することも可能である。

【0056】飽和脂肪酸モノアミドの例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸モノアミドの例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドリシノール酸アミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミドなどが挙げられる。また、不飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミドなどが挙げられる。好ましいアミ

ド系化合物は、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミドなどである。このようなアミド化合物の配合量は、10ppb～1×10⁵ppmの範囲である。

【0057】また炭素数8～33の脂肪族モノカルボン酸の金属塩化合物、例えばナフテン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸などの飽和及び不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、及びコバルト塩などを同時に併用することも可能である。これらの化合物の配合量は、10ppb～300ppmの範囲である。

【0058】ポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型又は扁平な板状などの何れでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常1.6～3.5mm、好ましくは1.8～3.5mmの範囲である。例えばシリンダー型の場合は、長さは1.8～3.5mm、径は1.8～3.5mm程度であるのが実用的である。また、チップの重量は15～30mg/個の範囲が実用的である。

【0059】前記の製造工程の中で、熔融重合ポリマーをチップ化する工程、固相重合工程、水処理工程、熔融重合ポリマーチップや固相重合ポリマーチップを輸送する工程などにおいて、本来造粒時に設定した大きさのチップよりかなり小さな粒状体や粉などが発生する。ここでは、このような微細な粒状体や粉などをファインと称する。本発明のポリエステルの製造する工程では純度の高い原料や副材料を使用すると共に、熔融重合ポリマーの濾過、ポリエステルチップの冷却水の濾過、チップの水処理に系外より導入する水の濾過、該チップの搬送などに使用する気体の濾過などにより使用ポリエステル以外の異物や夾雑物が混入しないような対策を実施するので、該ファインはポリエステル以外の異物や夾雑物を含まないようにすることが出来る。

【0060】本発明のポリエステルの例えば次のような方法で製造することが出来る。すなわち、ポリエステルのポリアセタールを0.1～1000ppm含有させるか、ファインを0.1～500ppm及びポリアセタールを0.1ppb～1000ppm含有させることによって製造することが出来る。ポリアセタール含有量が0.1ppm未満の場合やポリアセタール含有量が0.1ppm未満で、かつファインの含有量が0.1ppb未満の場合は、寸法変化率は4.0%を超える値となる。またポリアセタール含有量が1000ppmを超える場合やポリアセタール含有量が1000ppmを超え、かつファインの含有量が500ppmを超える場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0061】前記のポリエステルのファインの極限粘度は通常、0.55～0.90、好ましくは0.57～0.88、さらに好ましくは0.58～0.87であ

る。極限粘度が0.55より小さい場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。好ましくはポリエステルのチップの極限粘度と同一か、又はポリエステルのチップの極限粘度より0.03高い極限粘度の範囲であることが好ましい。

【0062】本発明において使用されるポリアセタールとしては、ポリアセタールホモポリマー又はポリアセタールコポリマーが挙げられる。ポリアセタールホモポリマーとしては、ASTM-D792の測定法により測定した密度が1.40~1.42 g/cm³、ASTMD-1238の測定法により、190℃、荷重2160 gで測定したメルトインデックス(MI)が0.5~50 g/10分の範囲のポリアセタールが好ましい。ポリアセタールコポリマーとしては、ASTM-D792の測定法により測定した密度が1.38~1.43 g/cm³、ASTMD-1238の測定法により、190℃、荷重2160 gで測定したメルトインデックス(MI)が0.4~50 g/10分の範囲のポリアセタールコポリマーが好ましい。これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

【0063】これらのポリアセタールをポリエステル中に添加する時期、添加方法は特に限定されず、熔融成形前の任意の段階で行うことができる。例えば、熔融重縮合終了までの任意の時点で添加する方法、高濃度のマスターバッチを作りブレンドする方法、ポリエステルにタンブラーブレンダーなどの混合機で混合し押出機などを用いて熔融混練りする方法などを例示することができる。

【0064】また、前記の対象となるポリエステルのファインは、その粒径がJIS-Z8801による10.5メッシュの標準篩を通過する大きさのファインであり、好ましくはJIS-Z8801による20メッシュの標準篩を通過する大きさの粒径のファインである。

【0065】本発明において、ポリエステルのファインの含有量を前記の範囲に調節する方法としては、篩分工程を通していないファイン含有量の高いポリエステルのチップと篩分工程及び空気流によるファイン除去工程を通したファイン含有量の非常に少ないポリエステルチップを適当な割合で混合する方法による他、ファイン除去工程の篩の目開きを変更することにより調節することもでき、また篩分速度を変更することによるなど任意の方法を用いることができる。

【0066】本発明のポリエステルは、中空成形体、トレイ、2軸延伸フィルムなどの包装材、金属缶被覆用フィルムなどとして好ましく用いることが出来る。また、本発明のポリエステルは、多層成形体や多層フィルムなどの1構成層としても用いることが出来る。

【0067】本発明のポリエステルには、必要に応じて公知の紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。

なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0068】(1) ポリエステルの極限粘度(IV)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール

(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0069】(2) ジエチレングリコール含有量(DEG含有量)

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

【0070】(3) アセトアルデヒド含有量(AA含有量)

試料/蒸留水=1 g/2 ccを窒素置換したガラスアンブルに入れて上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し濃度をppmで表示した。

【0071】(4) ポリエステルの環状3量体の含有量(CT含有量)

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状3量体を定量した。

【0072】(5) ポリエステルの熔融時の環状3量体増加量(ΔCT)

乾燥したポリエステルチップ3 gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに60分浸漬させ熔融させる。熔融時の環状3量体増加量は、次式により求めた。

熔融時の環状3量体増加量(重量%) = 熔融後の環状3量体含有量(重量%) - 熔融前の環状3量体含有量(重量%)

【0073】(6) ファインの含有量測定

JIS-Z8801による10.5メッシュの標準篩を用い、1000 kgのサンプルを篩い分け、篩を通過したファインの量を秤量し含有量を求めた。

【0074】(7) ポリエステルチップ及び成形板の密度

四塩化炭素/n-ヘプタン混合溶媒の密度勾配管で25℃で測定した。

【0075】(8) ヘイズ(霞度%)

下記(11)の成形体及び中空成形体の胴部(肉厚約4 mm)より試料を切り取り、東洋製作所製ヘイズメーターで測定した。

【0076】(9) 成形体の熱機械分析(TMA)による寸法変化率

下記(11)の段付き成形板から3 mm厚みのプレート

部より8mm×10mmの大きさの試験片を切り出し、測定試料とした。成形板には、成形加工時の流動に由来する分子配向が存在するが、配向状態は成形板の部位によりまちまちである。そこで、偏光面を直交させた2枚の偏光板の間に成形板を挟み込み、偏光板表面に垂直な方向から可視光を照射した際の、成形板を透過する光の強度分布を観察することによって配向状態を確認した。上記寸法内に分子配向の不均一（配向度や配向方向のゆらぎなど）を含むことのない部位より試験片を切り出した。その際にあらかじめ光学異方性の方位を確認し、切り出す試験片の方位との関係を以下のようにした。光学異方性の方位は、偏光顕微鏡と鋭敏色検板を用い、「新高分子実験学」第6巻「高分子の構造(2)」(共立出版株式会社)に記載の方法で決定した。屈折率の小さい軸(光の速度が速い軸)の方向と、試験片の長軸が平行になるように切り出した。試験片を切り出す際に導入される配向乱れや切断面の凹凸は測定結果に著しく影響を与える。そこで、切断面の凹凸や配向の乱れた部位をカッターを用いて削除し、平坦な面を得た。また、試験片の密度や分子配向の度合いも結果に影響を及ぼす。密度*

$$\text{寸法変化率(\%)} = \frac{(\text{室温での測定前試料長}) - (\text{室温での測定後試料長})}{(\text{室温での測定前試料長})} \times 100$$

【0078】(10) ボトル口栓部の加熱による密度上昇

ボトル口栓部を自家製の赤外線ヒーターによって60秒間熱処理し、天面から試料を採取し密度を測定した。

【0079】(11) 段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製M-100射出成型機により、シリンダー温度290℃において、10℃に冷却した段付平板金型を用い成形する。この段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートを階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。2mm厚みのプレートは密度上昇速度測定に、3mm厚みのプレートは寸法変化率測定に、また4mm厚みのプレートはヘイズ(霞度%)測定に使用した。

【0080】(12) 金型汚れの評価

ポリエステルを脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製M-100射出成型機により樹脂温度290℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーボプラスト社製LB-01延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約155℃に設定した金型内で7秒間熱固定し、350ccの中空成形体を得た。成形が定常状態になった中空成形体の胴部のヘイズを測定した。同様の条件で連続的に延伸ブロー成形し、目視で判断して容器の透明性が損なわれるまでの成形回数で金型汚れを評価した。また、ヘイズ測定用試料としては、5000回連続成形後の容器の胴部を供した。

* 及び複屈折の値は、それぞれ1.3345~1.3355g/cm³及び1.30×10⁻⁴~1.50×10⁻⁴でなければならない。密度は、試験片採取部位の近傍よりサンプリングした樹脂を試料として、水系密度勾配管を用いて測定した。複屈折は、偏光顕微鏡(ニコン社製ECLIPSE E600 POL)を用いて、ベレックコンベンセーター法で測定した。測定値は試験片の中央部で得られた値を採用した。上記のように作製した試験片の昇降温過程の寸法変化を、(株)マック・サイエンス社製の熱機械分析(TMA)、タイプTMA4000Sで測定した。測定は、圧縮荷重モードで行い、試験片の長軸に平行な方向の試料長の変化を観測した。0.2gの一定圧縮荷重、Ar雰囲気下で、室温から210℃まで27℃/min.の速度で昇温し、210℃で180秒間保持後、室温まで47℃/min.の速度で降温させ、寸法変化を測定した。寸法変化率の算出は、下記の式を用いた。

【0077】

【式1】

【0081】(13) 中空成形体からの内容物の漏れ評価

前記(12)で成形した中空成形体に90℃の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。また、キャッピング後の口栓部の変形状態も調べた。

【0082】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0083】(実施例1~2) 予め反応物含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラーを連続的に供給し、攪拌下、約250℃、0.5kg/cm²Gで平均滞留時間3時間反応を行った。また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液、燐酸のエチレングリコール溶液、及び表1に示す量のポリアセタール(MI=1.0g/10分、密度=1.41g/cm³)を別々にこの第1エステル化反応器に連続的に供給した。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪拌下、約260℃、0.05kg/cm²Gで所定の反応度まで反応を行った。このエステル化反応生成物を連続的に第1重合反応器に送り、攪拌下、約265℃、25torrで1時間、次いで第2重合反応器で攪拌下、約265℃、3torrで1時間、さらに第3重合反応器で攪拌下、約275℃、0.5~1torrで1時間重合させた。得られたPETのIVは0.54、DEG含有量は2.7モル%であ

った。反応終了後、重合槽よりストランド状で取り出し、水冷後チップ状にカットした。この熔融重縮合PETを結晶化後、205℃で窒素気流下に固相重合した。固相重合後篩分工程及びファイン除去工程で処理速度を変更して処理しファイン含有量の異なるPETを得た。実施例1及び2のPETのAA含量は4.5ppm及び4.8ppm、また密度は1.397g/cm³及び1.396g/cm³であった。原子吸光分析により測定した実施例1及び2のPETのGe残存量は50ppmと48ppm、またP残存量は38ppmと39ppmであった。

【0084】成形板及び二軸延伸成形ボトルにより前記の評価を実施した。結果を表1に示す。PET成形板の寸法変化率は、いずれも4.0%以下であった。5000本以上の連続延伸ブロー成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。また、これらの容器に90℃の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをした後ボトルを倒し放置後、口栓部の変形及び内容物の漏洩を調べたが、問題はなかった。

【0085】(実施例3) ポリアセタルの添加量を変更する以外は実施例1と同様にして重縮合し、ファイン除去能力を強化してファイン含有量を0.1ppm以下のPETを得た。このPETチップを熱水処理した。

【0086】ポリエステルチップの水処理には、図1に示す装置を用い、処理槽上部の原料チップ供給口

(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、このオーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽から排出された処理水と、処理槽下部の排出項から排出された水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙製の30μmの連続式フィルターである微粉除去装置(5)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、これらの微粉除去済み処理水の導入口(7)、微粉除去済み処理水中のアセトアルデヒドを吸着処理させる吸着塔(8)、及び新しいイオン交換水の導入口(9)を備えた内容量約320リットルの塔型の処理槽を使用した。

【0087】処理水温度95℃にコントロールされた水処理槽へ50kg/時間の速度で処理槽上部の供給口

(1)から連続投入し、微粉含有量が約500ppmの処理水を用いて水処理時間4時間で処理槽下部の排出口(3)からポリエステルチップとして50kg/時間の速度で処理水と共に連続的に抜き出した。得られたポリエステルのファイン含有量は200ppmであった。なお、処理水中の微粉量は、処理槽の処理水排出口からJ

IS規格20メッシュのフィルターを通過した処理水を1000cc採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過後、100℃で2時間乾燥し室温下で冷却後、重量を測定して算出する。種々の評価を実施したが、表1に示す通り実施例1と同様に問題のない結果が得られた。なお、DEG含量は2.3モル%、AA含量は2.8ppm、また密度は1.401g/cm³であった。原子吸光分析により測定したPETのGe残存量は53ppm、またP残存量は37ppmであった。

【0088】(実施例4) 触媒として二酸化ゲルマニウム及びテトライソプロピルチタネートを使用する以外は実施例1と同様にして重縮合及び固相重合して、表1記載のPETを得た。DEG含量は2.3モル%、AA含量は2.8ppm、また密度は1.401g/cm³であった。原子吸光分析により測定したPETのTi残存量は1.1ppm、Ge残存量は15ppm、またP残存量は17ppmであった。種々の評価を実施したが、表1に示す通り実施例1と同様に問題のない結果が得られた。

20 【0089】(実施例5) 実施例2で得られたポリエステルを用いて、自家製シート成形機にてバレル温度290℃で0.5mm厚みのシートを成形した。次いで該押出シートを三和興業製真空圧空成形機TVP-33型にて約110℃で予熱後満注容量約400ccの蓋溝付き容器を成形した。同時に前記の容器用の蓋も成形した。容器に内容物を充填後前記の蓋の突出部を容器の溝にかみ合わせ、1ヶ月間室温で放置し、蓋の開封性を調べたところ、簡単に開封出来た。

30 【0090】(比較例1) ポリアセタルの添加量及びファイン含有量を変更する以外は実施例1と同一の方法で、ファイン含有量が0.02ppm、ポリアセタル含有量が0.05ppbのPETを得た。

40 【0091】表1に示す通り得られたPETからの成形板の寸法変化率は8.5%で、またこのポリエステルから成形したボトルに90℃の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングした後、ボトルを倒し放置後、ボトルの口栓部変形及び内容物の漏洩を調べたが、口栓部の変形及び内容物の漏れが認められた。ボトル胴部のヘイズは6.3%と悪く、また金型汚れまでの成形回数は4000回と低かった。

【0092】(比較例2) 比較例1のポリエステルを用いて実施例4と同様にして容器を作り、同様の方法で蓋をした後1ヶ月放置し、蓋の開封性を調べたが、容器の溝に蓋の突出部が強く嵌合し開封出来なかった。

【0093】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ポリエステル	IV (デシリットル/g)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
	CT含有量 (重量%)	0.54	0.54	0.37	0.35	0.60
	ΔCT量 (重量%)	0.38	0.40	0.05	0.37	0.54
	ファイン含有量 (ppm)	10	100	200	8	0.02
	ポリアセタール含有量 (ppb)	20	100	100000	21	0.05
成形性 (容器成形)	金型汚れまでの成形回数 (回)	10000	13000	15000	10000	4000
成形板	寸法変化率 (%)	3.1	1.0	0.5	3.2	8.5
	ヘイズ (%)	0.2	0.5	1.0	0.2	0.2
ボトル	ヘイズ (%)	0.8	1.0	1.5	0.6	6.3
	口栓部密度 (g/cm³)	1.375	1.378	1.383	1.375	1.367
	口栓部変形	無し	無し	無し	無し	変形
	内容物の漏れ	無し	無し	無し	無し	漏れ有り

【0094】

【発明の効果】本発明のポリエステルによれば、透明性のよい、耐熱寸法安定性が優れた中空成形体及び成形後の寸法安定性に優れたシート状物を得ることができ、またシート成形、ボトル成形などにおいて金型汚れが少なく、長時間連続成形性に優れ、多数の成形体を透明性が優れた状態で容易に成形することができる。

【図面の簡単な説明】

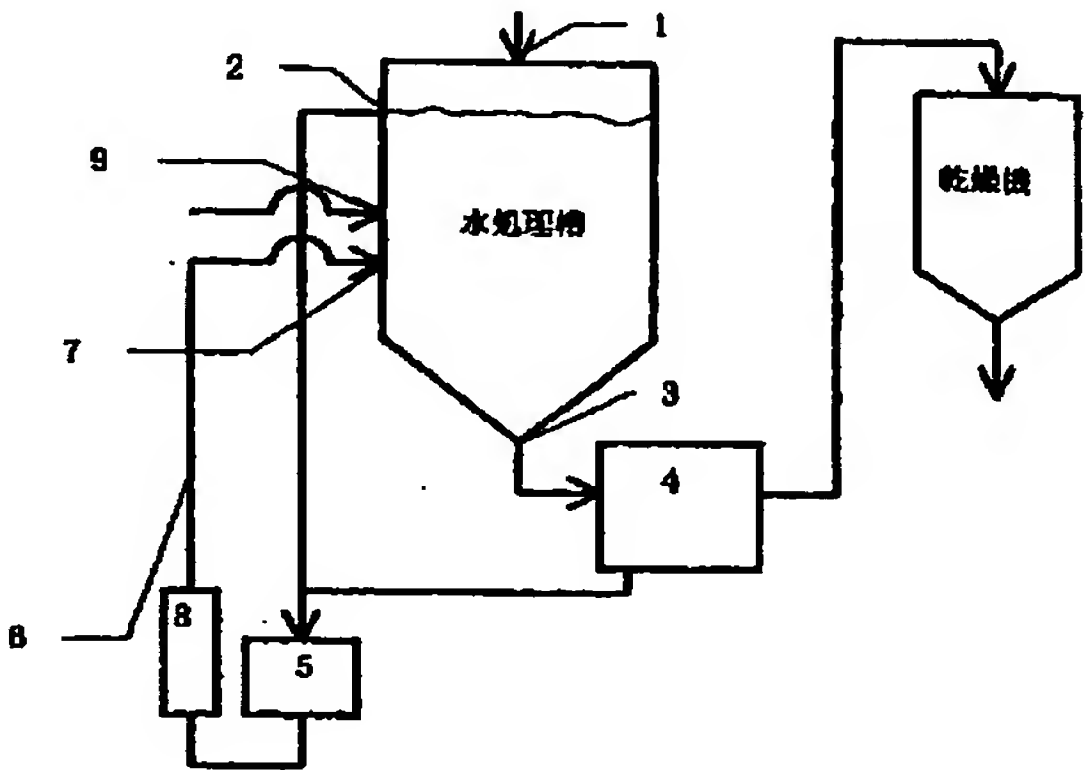
【図1】本発明のポリエステルの製造方法に用いる装置の概略図。

【符号の説明】

- ＊1
- 原料チップの供給口
- 2
- オーバーフロー排出口
- 3
- ポリエステルチップと処理水の排出口
- 20
- 4
- 水切り装置
- 5
- 微粉除去装置
- 6
- 配管
- 7
- 処理水再導入口
- 8
- 吸着塔
- 9
- イオン交換水導入口

＊

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 堤 正幸
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4F208 AA24C AA24E AC03 AG01
AG07 AH55 AR06 AR11 AR15
AR17 AR20 LB01 LG01 MB01
MB02 MG11 MG22 MH06
4F210 AA24C AA24E AC03 AG01
AG07 AH55 AR06 AR11 AR15
AR17 AR20 QC01 QC05 QG01
4J029 AA03 AB01 AC02 AD01 AD10
AE01 AE03 BA03 BA04 BA05
BA10 BD03A BF09 BF11
BF27 CA04 CA05 CA06 CB05A
CB10A CC06A CD03 CF15
EA01 EA02 EA05 EB05A
FC03 FC08 FC35 FC36 JA061
JA091 JA111 JA201 JA251
JB131 JB171 JB181 JC091
JF291 JF321 KE05 KE12